



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 4/10, 4/70, C08G 63/08, 63/83, 65/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/35996</p> <p>(43) 国際公開日 1998年8月20日(20.08.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00633</p> <p>(22) 国際出願日 1998年2月17日(17.02.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/31780 1997年2月17日(17.02.97) JP 特願平9/68118 1997年3月21日(21.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 柴山晃一(SHIBAYAMA, Koichi)(JP/JP) 〒520-0014 滋賀県大津市柳川2丁目4-7-504 Shiga, (JP) 小笠真男(OGASA, Masao)(JP/JP) 〒569-1117 大阪府高槻市天神町1丁目9-17-302 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 安富康男(YASUTOMI, Yasuo) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PREPARING POLYMER BY USING COPPER COMPOUND</p> <p>(54)発明の名称 銅化合物を用いた重合体の製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for preparing a polymer by using a copper compound which is easy to synthesize and is stable as a polymerization catalyst. The process is characterized in that a vinyl monomer having a polar value e of not more than 1.5 in terms of absolute value is polymerized by using as a catalyst and/or a polymerization initiator a copper compound represented by the general formula CuX_n, $LCuX_n$, or $L(L')CuX_n$ (wherein L and L' represent each a ligand; X represents a halogen atom or an alkoxy, thioxy, allyloxy, amino, secondary amino, tertiary amino, cyano, nitro, alkyl, or allyl group; and n is an integer of 0 to 2).</p>		

(57) 要約

本発明の目的は、合成が容易であり、かつ安定な銅化合物を重合触媒とする銅化合物を用いた重合体の製造方法を提供することである。

本発明は、極性値 e の絶対値が 1.5 以下であるビニル系単量体を重合するに際して、触媒及び／又は重合開始剤として、一般式 CuX_n 、 $LCuX_n$ 又は $L(L')CuX_n$ で表される銅化合物（式中、 L 及び L' は配位子を示し、 X は、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオキシ基、アリロキシ基、アミノ基、第 2 級アミノ基、第 3 級アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基又はアリル基を示す。 n は 0～2 の整数である）を用いることを特徴とする銅化合物を用いた重合体の製造方法である。

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ			TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BS	バハマ	IN	インド	MW	モザンビーク	US	米国
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NE	ネーデルラント	VN	ベトナム
CG	コンゴ	JP	日本	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	KE	ケニア	NO	ノルウェー		
CI	コートジボワール	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CN	中国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	LC	セントクリストファー・ネイビス	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
CZ	チェコ	LR	リベリア	SD	スーダン		
DE	ドイツ	LS	レソト	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク			SG	シンガポール		
EE	エストニア			SI	スロベニア		
ES	スペイン			SK	スロバキア		
				SL	シエラレオネ		

明 細 書

銅化合物を用いた重合体の製造方法

技術分野

本発明は、銅化合物を用いた重合体の製造方法に関する。

背景技術

一般式 $\text{CH}_2 = \text{CY}^1 \text{E}$ (式中、 Y^1 は、フェニル基又は置換フェニル基を示し、 E は水素原子又はアルキル基を示す) で表される α -置換オレフィンを重合して得られるポリ α -置換オレフィンは、従来より様々な方法で重合されている。工業的には、モノマーにラジカル発生剤を添加し、ラジカル重合を行うことで得られている。しかし、この方法によると得られるポリマーの分子量分布が広いものとなり、低分子量体が混在するために耐熱性が劣るものとなる。

また、実験的には、アニオン重合、カチオン重合、グループ転スファール重合等で得ることもでき、最近では、一般式 $\text{CH}_2 = \text{CY}^2 \text{H}$ (式中、 Y^2 は、フェニル基又は置換フェニル基を示す) で表される α -置換オレフィンを重合して得られる、立体規則性の高いポリ α -置換オレフィンの重合方法として、遷移金属錯体単独、又は、遷移金属錯体と有機アルミニウム化合物を重合触媒成分として用いた製造方法が提案され、注目されている〔石原伸英ら：高分子学会予稿集、35, 240 (1986)。特開平3-72504号公報〕。

一般式 $\text{CH}_2 = \text{CY}^3 \text{Z}$ (式中、 Y^3 はシアノ基、 Z は水素原子又はアルキル基をそれぞれ示す) で表される α -置換オレフィンを重合して得られるポリ α -置換オレフィンは、従来より様々な方法で重合されている。工業的には、モノマーにラジカル発生剤を添加し、ラジカル重合を行うことで得られている。

また、分子量、分子量分布を制御することが可能な重合方法として、例えば、アニオン重合、配位重合、グループ転スファール重合等が実験室レベルで提案されている。具体的には、一般式 $\text{CH}_2 = \text{CHY}^3$ (式中、 Y^3 はシアノ基を示

す)で表される、立体規則性の高いポリ α -置換オレフィンが、アルミニウム金属化合物と遷移金属化合物とを重合触媒として用いた製造方法(特開平1-79206号公報)や、分子量分布の狭い精密重合体が有機希土類金属錯体を触媒成分とした重合反応[中村晃ら:第43回高分子学会(5.26.1994)II-3-08]により得られている。

最近では、ラクトン重合体が生分解性プラスチックとして注目されている。

ラクトン類の重合については、分子量、分子量分布を制御することが可能な重合方法として、例えば、アニオン重合、配位重合、グループトランスファー重合等が実験室レベルで提案されている。具体的には、アルミニウムポルフィリン錯体を重合開始剤として重合する方法[Macromolecules 14, 166(1981)]や、アルミニウムポルフィリン錯体と高高い置換基を有するルイス酸を重合開始剤として使用する方法(特開平4-323204号公報)等が挙げられる。

ビニル系単量体は、従来より様々の方法で重合されている。工業的には、ビニル系単量体にラジカル発生剤を添加し、高温高压下でラジカル重合する方法が殆どである。また、最近では、分子量、分子量分布を制御することが可能な重合方法として、例えば、アニオン重合、配位重合、グループトランスファー重合等が実験室レベルで提案されている。

しかしながら、これらの触媒系に用いられる化合物は、一般的に酸素や水分に対して不安定で分解し易く、さらに多くの反応段階を経て合成されている。しかも、その不安定性から合成も困難なため低収率となり、結果として高価な触媒系となっている。

一方、触媒系に用いられる遷移金属錯体の金属については、前期遷移金属である4族遷移元素であるチタン、ジルコニウム、ハフニウム等が一般的に用いられている。最近では、やや反応性は低下するものの、後期遷移金属である10族遷移元素であるニッケル、パラジウム等も錯体の中心金属として使用されている[JACS 117, No23 6414(1995)等]。

また、銅を中心金属とする錯体は、安定性に優れ合成も容易であるという利点はあるが、その安定性のため活性が低く重合触媒としては検討されたことがなか

った。ところが、最近、発明者らは銅錯体を極性の高いモノマーであるカルボジイミドの重合触媒として利用でき、リビング重合体を得ることができることを発表している〔*Macromolecules* 30, 3159 (1997)〕。

しかしながら、反応性を必要とする比較的低極性のモノマーについて、銅錯体が重合触媒として適用された例はなかった。

発明の要約

本発明の目的は、合成が容易であり、かつ安定な銅化合物を重合触媒とする銅化合物を用いた重合体の製造方法を提供することにある。

本発明者らは、容易に合成でき、安定な銅化合物を重合触媒成分として用いることにより、上記問題点を解消できるに至った。

第1の本発明（以下、第1発明という）である銅化合物を用いた重合体の製造方法は、極性値 e の絶対値が1.5以下であるビニル系単量体を重合するに際して、触媒及び／又は重合開始剤として、一般式 CuX_n 、 $LCuX_n$ 又は $L(L')CuX_n$ で表される銅化合物（式中、 L 及び L' は配位子を示し、 X は、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオキシ基、アリロキシ基、アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基又はアリル基を示す。 n は0～2の整数である）を用いることを特徴とする。

第2の本発明（以下、第2発明という）である銅化合物を用いた重合体の製造方法は、開環反応によって重合する化合物を重合するに際して、触媒及び／又は重合開始剤として、一般式 CuX_n 、 $LCuX_n$ 又は $L(L')CuX_n$ （式中、 L 及び L' は配位子を示し、 X は、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオキシ基、アリロキシ基、アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基又はアリル基を示す。 n は0～2の整数である）で表される銅化合物を用いることを特徴とする。

第3の本発明（以下、第3発明という）である銅化合物を用いた重合体の製造方法は、第1又は第2発明において、銅化合物とともに、アルミノキサン、一般式 AlR_mZ_{3-m} （式中、 R は炭素数1～20の炭化水素基、 Z は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリロキシ基又はシロキシ基を示す。 m は0～3

の整数である)で表される有機アルミニウム化合物、硼素原子を有するルイス酸及び硼素原子を有するイオン性化合物からなる群より選択される1種以上の有機金属化合物を用いることを特徴とする。

発明の詳細な開示

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で用いられるビニル系単量体としては、分子内に反応性の二重結合を有し、極性を示す値である極性値 e の絶対値が1.5以下のものが挙げられる。

上記極性値 e は、二重結合部の電子密度を表す値であり、二重結合に電子が流れ込んでいる場合は負の値を示し、置換基により電子が引張られている場合は正の値を示す(高分子化学の基礎; 高分子学会編、東京化学同人)。

上記極性値 e が1.5を超える場合は、ビニル系単量体の極性が高すぎるため、銅錯体触媒、特に有機金属化合物を助触媒として使用する系では触媒が失活してしまい、重合反応はうまく進行しなくなる。

上記極性値 e の絶対値が1.5以下であるビニル系単量体としては、例えば、オレフィン; α -置換オレフィン; (メタ)アクリル酸エステル; 炭素-窒素二重結合、炭素-窒素三重結合を有するモノマー等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよく、共重合されてもよい。共重合の場合、ランダム共重合、ブロック共重合とも可能である。

上記オレフィンは、分子内に1個以上の炭素-炭素二重結合を有するものであり、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン; ブタジエン等のジエンが例示できる。

上記 α -置換オレフィンは、一般式 $\text{CH}_2=\text{CY}^1\text{E}$ (式中、 Y^1 は、フェニル基、置換フェニル基又はシアノ基を示し、 E は水素原子又はアルキル基を示す)で表されるものであり、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -塩化スチレン、 p -塩化スチレン、 o -臭化スチレン、 p -臭化スチレン、 p -ニトロスチレン、 o -メトキシスチレン、 p -メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニ

トリル等が挙げられる。

上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-\text{R}^2$ 〔式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり(アクリル酸エステルの場合は水素原子、メタクリル酸エステルの場合はメチル基である)、 R^2 は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びハロゲン、アミン、エーテル等の官能基を含む炭化水素基の中から選ばれた1個の基である〕のものが有効に使用されうる。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸n-トリデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸2-ナフチル、(メタ)アクリル酸2, 4, 6-トリクロロフェニル、(メタ)アクリル酸2, 4, 6-トリブロモフェニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸2, 3-ジプロモプロピル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸3-トリメトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチル等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

上記炭素-窒素二重結合、炭素-窒素三重結合を有するモノマーとしては、例

えば、アルキルイソシアネート、アルキルイソシアニドが挙げられる。

上記開環反応によって重合する化合物としては、環状エステル化合物、環状エポキシド化合物等が挙げられ、具体的には、例えば、 β -プロピオラクトン、 α -メチル- β -プロピオラクトン、 α , α' -ジメチル- β -プロピオラクトン、 α -ビニル- β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物、プロピレンオキサイドが例示される。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

本発明の製造方法において、上記ビニル系単量体又は開環反応によって重合する化合物から重合体を得るために、触媒として銅化合物が単独で用いられるか、銅化合物及び有機金属化合物が併用される。

上記銅化合物は、一般式 CuX_n 、 $LCuX_n$ 又は $L(L')CuX_n$ で表されるものである。

式中、 L 及び L' は配位子を示し、 X は、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオキシ基、アリロキシ基、アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基又はアリル基を示し、好ましくは、塩素、臭素等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 t -ブトキシ基等のアルコキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の第3級アミノ基である。 n は0～2の整数である。

上記配位子 L 及び L' は特に限定されないが、配位子の構造中に存在する N 、 S 、 O 、 P 原子の対電子による配位や、シクロペンタジエニル基による配位が例示できる。具体的には、アミン、2級アルキルアミン、3級アルキルアミンによる配位；アミジナト配位等の N 配位；アルコキシ、アリーロキシによる配位等の O 配位等を挙げることができる。

上記 N 配位化合物としては、例えば、ビピリジン、置換ビピリジン、ビスオキサゾリン、置換ビスオキサゾリン、 N , N' -ジメチルアミジナト、 N , N' -ジエチルアミジナト、 N , N' -ジイソプロピルアミジナト、 N , N' -ジ- t -ブチルアミジナト、 N , N' -トリフルオロメチルアミジナト、 N , N' -ジフェニルアミジナト、 N , N' -ジ置換フェニルアミジナト、 N , N' -ジトリメチルシリルアミジナト、 N , N' -ジメチルベンズアミジナト、 N , N' -ジ

エチルベンズアミジナト、N, N' -ジイソプロピルベンズアミジナト、N, N' -ジ-*t*-ブチルベンズアミジナト、N, N' -トリフルオロメチルベンズアミジナト、N, N' -ジフェニルベンズアミジナト、N, N' -ジトリメチルシリルベンズアミジナト、N, N' -ジ置換フェニルベンズアミジナト配位化合物等である。

上記O配位化合物としては、例えば、8-キノリノール2分子配位化合物が挙げられる。

上記銅化合物は、一分子中に2個以上の銅原子を含む、一般式CuX_n、LCuX_n又はL(L')CuX_nの二量体、三量体又は複核錯体であってもよい。

これらの錯体は、固体状態で二量体、三量体又は複核錯体であっても、反応時の溶液中やモノマー中では単量体として存在していることが多く、この単量体の状態が、一般式CuX_n、LCuX_n又はL(L')CuX_nに相当するものであれば、本発明で用いることができる。

上記銅化合物は、安価なハロゲン化銅、例えば、塩化銅から簡便に合成することができる。また、上記N配位化合物、銅(II)アミジナト錯体の合成を例として挙げると、例えば、塩化銅(II)無水物に当量のアミジン化合物を加え、乾燥有機溶媒中、常温で数時間攪拌することにより合成することができる。

合成された銅化合物は、多くの場合、酸素、水分に対して比較的安定であり、特に2価の銅錯体、例えば、N, N' -ジメチルベンズアミジナト銅(II)錯体は、対応するチタン錯体が、1%程度の酸素濃度雰囲気中で分解するのに対し、100%乾燥酸素下でも安定に存在する。従って、取り扱いは、例えば、チタン、ジルコニウム化合物等の遷移金属化合物に比して極めて容易である。

上記銅化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

また、炭化水素又はハロゲン化炭化水素等で希釈して用いてもよい。

また、上記銅化合物は、粒子状担体に担持させてもよい。

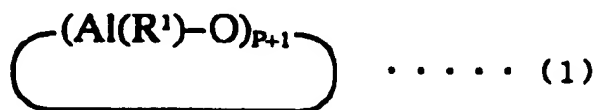
粒子状担体としては、例えば、SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、TiO₂、ZnO、MgCl₂等の無機担体；ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等の樹脂を用いることができる。

銅化合物と併用される有機金属化合物としては、アルミノキサン、一般式Al

$R_m Z_{3-m}$ (式中、Rは炭素数1～20の炭化水素基、Zは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリロキシ基又はシロキシ基を示す。mは0～3の整数である)で表される有機アルミニウム化合物、硼素原子を有するルイス酸及び硼素原子を有するイオン性化合物からなる群より選択される1種以上である。

上記有機金属化合物のうち、アルミノキサンは、一般式 $R^1 (Al(R^1)_p - O)_p$ 、 $Al(R^1)_3$ 、又は下記一般式(1)で表される化合物である。

式中、 R^1 は炭素数1～3の炭化水素基を示し、pは2以上の整数を示す。



上記アルミノキサンとしては、 R^1 がメチル基であるメチルアルミノキサンであって、pが5以上のものが好ましく、さらに好ましくはpが10以上のものである。アルミノキサンは、通常トルエン溶液として市販されている。

その製造方法については、トリアルキルアルミニウムと水との直接的な反応や金属塩の水和物との反応が知られている。

上記一般式 $R_m Z_{3-m}$ で表される有機アルミニウム化合物としては、種々のものが例示でき、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジオクチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムモノクロライド；メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソプロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、オクチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、オクチルアルミニウムジクロライド等のアル

キルアルミニウムジクロライド；メトキシジエチルアルミニウム、ジイソプロポキシメチルアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム等のアルコキシ基含有アルミニウム化合物等が挙げられる。

上記有機金属化合物のうち、硼素原子を有するルイス酸としては、一般式 BR^2 で表される化合物が挙げられる。ここで、 R^2 は、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基等の置換基を有してもよいフェニル基；フッ素原子を示す。具体的には、トリフルオロ硼素、トリフェニル硼素、トリス（4-フルオロフェニル）硼素、トリス（3, 5-ジフルオロフェニル）硼素、トリス（4-フルオロメチルフェニル）硼素、トリス（ペンタフルオロフェニル）硼素、トリス（p-トリル）硼素、トリス（o-トリル）硼素、トリス（3, 5-ジメチルフェニル）硼素等が例示できる。この中では、トリス（ペンタフルオロフェニル）硼素が好ましい。

また、上記有機金属化合物のうち、硼素原子を有するイオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N, N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフェニウム塩が例示される。

具体的には、トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）硼素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）硼素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）硼素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）硼素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）硼素、トリブチルアンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）硼素、トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）硼素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）硼素等のトリアルキル置換アンモニウム塩；N, N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）硼素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）硼素、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）硼素等のN, N-ジアルキルアニリニウム塩；ジ（1-プロピル）アンモニウムテトラペンタフルオロフェニル硼素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）硼素等のジアルキルアンモニウム塩；トリフェニルホスフェニウムテトラ（フェニル）硼素、トリ

(ジメチルフェニル) ホスフォニウムテトラ (フェニル) 硼素等のトリアリールホスフォニウム塩等が挙げられる。さらに、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボロネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート等も例示できる。

また、以下のようなアニオンの塩も、硼素原子を有するイオン性化合物として例示できる〔なお、以下に列挙するイオン性化合物において、対イオンは、一般例としてトリ (n-ブチル) アンモニウムを示しているがこれに限定されない〕。上記アニオンの塩としては、例えば、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ドデカクロロデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムブロモ-1-カルバドデカボレート等、さらに、例えば、ボラン及びカルボラン錯化合物；カルボランアニオンの塩；カルボラン及びカルボランの塩等が例示できる。

さらに、以下のような金属カルボランの塩及び金属ボランアニオンも、硼素原子を有するイオン性化合物として例示できる〔なお、以下に列挙するイオン性化合物において、対イオンは一般例としてトリ (n-ブチル) アンモニウムを示しているがこれに限定されない〕。

上記金属カルボランの塩及び金属ボランアニオンとしては、例えば、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-1, 3-ジカルバノナボレート) コバルテート(III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (鉄酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7, 8-ジカル

バウンデカボレート) コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) キュブレート(銅酸塩)(III)等が例示できる。

また、本発明における触媒系には、必要に応じて、安息香酸エチル等の電子供与性化合物が添加されてもよい。これらの化合物を加えると、著しく重合活性が向上することがある。

本発明の製造方法における重合のメカニズムの詳細については明らかでないが、銅化合物が触媒及び/又は重合開始剤として働き、銅化合物単独、又は、銅化合物及び有機金属化合物、ならびに、ビニル系単量体もしくは開環反応によって重合する化合物(以下、モノマーという)の相互作用により、モノマーの配位、挿入反応が加速されるものと考えられる。

上記銅化合物単独、又は、銅化合物及び有機金属化合物の反応系への添加時期については、モノマー導入前、導入と同時に又は導入後のいずれであってもよいが、導入前が最も好ましい。重合方法、条件等には、特に制限はなく、連続重合であってもよく、非連続重合であってもよい。

上記重合体を得るための重合は不活性気体雰囲気下にて行なうことが好ましい。不活性気体としては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が用いられる。

重合に使用される溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド等が使用されるが、無溶媒でも重合可能である。

重合温度は、用いた溶媒の融点から沸点までの温度範囲が好ましく、また加圧下においては、常圧での沸点以上の幅広い温度範囲において重合可能である。

例えば、室温においても、分子量分布の狭い重合体を与えることができる。

具体的な重合温度は、通常、 -20°C ～ 200°C が好ましく、より好ましくは 0°C ～ 120°C である。また、具体的な重合圧力は、通常、大気圧～ 100 kg/cm^2 が好ましく、より好ましくは大気圧～ 50 kg/cm^2 である。

触媒として銅化合物を単独で使用する場合、その使用量は、重合容積1リット

ル当たり、銅原子に換算して、通常、約0.00005～0.5ミリモルが好ましく、より好ましくは約0.0001～0.05ミリモルである。

触媒として銅化合物及び有機金属化合物を併用する場合、銅化合物の使用量は銅化合物単独で使用する場合と同量が好ましく、有機金属化合物の使用量は、銅化合物の銅原子1モルに対して、アルミニウム化合物の場合、アルミニウム原子が通常、約1～10,000モルが好ましく、より好ましくは10～5,000モルである。また、硼素原子を有するルイス酸もしくはイオン性化合物の場合には、上記銅化合物の銅原子1モルに対して、硼素原子が通常、1～500モルが好ましく、より好ましくは1～100モルである。

得られる重合体の分子量は、重合温度等の条件を変更することや、公知の手段、例えば水素の使用により調節が可能である。

上記のような重合触媒を用いて、他の遷移金属錯体系触媒を用いたときと同様に、組成分布に優れる重合体を得ることができる。具体的にゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリマーの解析において、本発明の製造方法によって得られた重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）を求めると、1.1～3.5と狭く、精密に制御された重合が行われていることが確認できる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

（実施例1）

（1）銅化合物の合成

以下において、特に記述するもの以外は、乾燥蒸留した試薬を用いた。

N, N'-ジトリメチルシリルベンズアミジナト銅（II）化合物の合成

①N, N, N'-トリス（トリメチルシリル）ベンズアミジンの合成

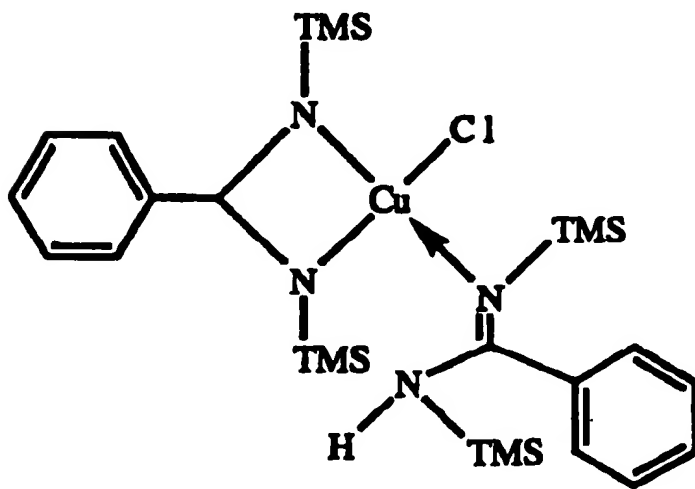
充分アルゴン置換した250mlシュレンクフラスコにテトラヒドロフラン40mlを加え、-78℃に冷却した。このフラスコに、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン10mlを加え、市販の1.6M n-ブチルリチウ

ムーヘキサン溶液 30.5 ml を 20 分かけて滴下した。30 分攪拌後、ベンゾニトリル 4.9 ml を 10 分かけて滴下した。

次いで、系の温度を常温に戻した後 10 時間攪拌し、減圧により溶媒を留去した後、フラスコ内に残った固体にトルエン 50 ml を加え、トリメチルシリルクロライド 12.2 ml を滴下した。さらに、フラスコに冷却管を取り付け、加熱還流を 10 時間行った後濾過を行い、濾液から溶媒を減圧にて留去し、目的物を得た。目的物は、減圧蒸留により精製し、白色結晶の N, N, N'-トリス(トリメチルシリル)ベンズアミジン 11 g を得た。

② N, N'-ジトリメチルシリルベンズアミジナト銅(II)化合物の合成

充分アルゴン置換した 50 ml シュレンクフラスコに、上記①で調製した N, N'-トリス(トリメチルシリル)ベンズアミジン 1.3 g と無水塩化銅 0.28 g を加え、無水アセトニトリル(和光純薬工業社製) 15 ml を加え、均一溶液とした。15 時間経過後濾過した濾液から、溶媒を減圧蒸留にて留去し、目的物を得た。目的物は、テトラヒドロフラン/n-ヘキサン混合溶媒中で再結晶させ、緑色結晶の銅錯体〔下記(2)式で表される化合物。(2)式中、TMS はトリメチルシリル基を表す〕 0.65 g を得た。同定は、IR 及び元素分析により行った。



..... (2)

(2) ポリエチレンの合成

300 ml の耐圧ガラス容器をアルゴン置換した後、トルエン 100 ml を加え、上記 (1) で調製した N, N' -ジトリメチルシリルベンズアミジナト銅 (II) 化合物 12 mg、メチルアルミノキサン (アルドリッチ社製) 10% トルエン溶液 5 ml を加えた。次いで、エチレンガスを容器内に導入し、系内を 1.1 kg/cm² G に保ちながら、20℃ で 24 時間重合を行った後、反応溶液にメタノール 150 ml を加えて反応を停止させ、沈殿した重合物を回収して、ポリエチレン 1.5 g を得た。

得られたポリエチレンについてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 及び示差走査熱量計 (DSC) によりポリマーの解析を行った。GPC の溶媒には、o-ジクロロベンゼンを用いた。重量平均分子量は 820,000、数平均分子量は 405,000 で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、Mw/Mn は 2 であった。また、DSC による融解曲線のピークである融解温度は 138℃ であり、60℃ 以下には融解ピークは観測できなかった。

(実施例 2)

メチルアルミノキサン 10% トルエン溶液 5 ml の代わりに、トリイソブチルアルミニウム (アルドリッチ社製) 1 M トルエン溶液 10 ml を使用した以外は、実施例 1 と同じ条件にて、重合を行いポリエチレン 2 g を得た。

得られたポリエチレンにつき、実施例 1 と同様の評価を行ったところ、重量平均分子量は 715,000、数平均分子量は 388,000 で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、Mw/Mn は 1.8 であった。

また、DSC による融解曲線のピークである融解温度は 137℃ であり、実施例 1 と同様に 60℃ 以下には融解ピークは観測できなかった。

(実施例 3)

100 ml のシュレンクフラスコをアルゴン置換した後トルエン 20 ml を加え、実施例 1 の (1) で調製した N, N' -ジトリメチルシリルベンズアミジナ

ト銅(II)化合物10mg及びメチルアルミノキサン(アルドリッチ社製)10%トルエン溶液5mlを加えた後、スチレンモノマー1gをフラスコ内に導入し、20℃で72時間重合を行った。次いで、反応溶液にメタノール30mlを加えて反応を停止させ、触媒残渣を除いた後、クロロホルムに溶解させた反応物を、過剰のn-ヘキサンに加え、沈殿した重合物を回収して、ポリスチレン0.39gを得た。

得られたポリスチレンの解析は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)及び核磁気共鳴装置(NMR)により行った。GPCの溶媒には、テトラヒドロフランを用いた。得られた重合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は45,000、数平均分子量は29,000で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は1.55であった。核磁気共鳴装置(NMR)による、立体規則性の解析では、アイソタクチックの立体規則性を示した。

(実施例4)

メチルアルミノキサン10%トルエン溶液5mlの代わりに、トリイソブチルアルミニウム(アルドリッチ社製)1Mトルエン溶液5mlを使用した以外は、実施例3と同じ条件にて、重合を行いポリスチレン0.35gを得た。

得られたポリスチレンにつき、実施例1と同様のGPC評価を行ったところ、重量平均分子量は52,000、数平均分子量は35,000で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は1.49であった。

(実施例5)

100mlのシュレンクフラスコをアルゴン置換した後トルエン20mlを加え、実施例の(1)で調製したN,N'-ジトリメチルシリルベンズアミジナト銅(II)化合物10mg及びメチルアルミノキサン(アルドリッチ社製)10%トルエン溶液5mlを加えた後、アクリロニトリル1.3gをフラスコ内に導入し、20℃で24時間重合を行った。次いで、反応溶液にメタノール30mlを加えて反応を停止させ、触媒残渣を除いた後、ジメチルホルムアミドに溶解させ

た反応物を、過剰のイソプロパノールに加えて沈殿した重合物を回収して、ポリアクリロニトリル0.89gを得た。

得られたポリアクリロニトリルにつき、実施例1と同様のGPC評価を行った。GPCの溶媒には、ジメチルホルムアミドを用い、正確なピークを得るために0.1Mの臭化リチウム溶液とした。得られた重合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は155,000、数平均分子量は102,000で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は1.52であった。

(実施例6)

メチルアルミノキサン10%トルエン溶液5mlの代わりに、トリイソブチルアルミニウム(アルドリッチ社製)1Mトルエン溶液5mlを使用したこと以外は、実施例5と同じ条件にて、重合を行いポリスチレン0.76gを得た。

得られたポリスチレンにつき、実施例1と同様のGPC評価を行ったところ、重量平均分子量は112,000、数平均分子量は81,000で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は1.38であった。

(実施例7)

100mlのシュレンクフラスコをアルゴン置換した後トルエン10mlを加え、実施例1の(1)で調製したN,N'-ジトリメチルシリルベンズアミジナト銅(II)化合物30mg及びメチルアルミノキサン(アルドリッチ社製)10%トルエン溶液2mlを加えた後、ε-カプロラクトン1.2gをフラスコ内に導入し、30℃で24時間重合を行った。次いで、反応溶液にメタノール30mlを加えて反応を停止させ、触媒残渣を除いた後、ジメチルホルムアミドに溶解させた反応物を過剰のイソプロパノールに加え、沈殿した重合物を回収して、ポリ(ε-カプロラクトン)1.11gを得た。

得られたポリ(ε-カプロラクトン)につき、実施例1と同様のGPC評価を行った。GPCの溶媒には、クロロホルムを用いた。得られた重合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は32,600、数平均分子量は25,200で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は1.29で

あった。

(実施例 8)

50 ml のシュレンクフラスコをアルゴン置換した後トルエン 10 ml を加え、実施例 1 の (1) で調製した N, N' -ジトリメチルシリルベンズアミジナト銅 (II) 化合物 18.0 mg 及びメチルアルミノキサン (アルドリッチ社製) 10 % トルエン溶液 0.5 ml を加えた後、プロピレンオキサイド 1.66 g をフラスコ内に導入し、0 °C で 24 時間重合を行った。次いで、反応溶液にメタノール 30 ml を加えて反応を停止させ、触媒残渣を除いた後、減圧下で溶媒を留去した反応物を、過剰の n -ヘキサンに加え、沈殿した重合物を回収して、プロピレンオキサイド開環重合物 1.42 g を得た。

得られたプロピレンオキサイド開環重合物につき、実施例 1 と同様の GPC 評価を行った。GPC の溶媒には、テトラヒドロフランを用いた。得られた重合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は 249,000、数平均分子量は 140,900 で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は 1.77 であった。

(実施例 9)

100 ml のシュレンクフラスコをアルゴン置換した後トルエン 20 ml を加え、市販の銅 (II) アセチルアセトナト化合物 10 mg 及びメチルアルミノキサン (アルドリッチ社製) 10 % トルエン溶液 2 ml を加えた後、メタクリル酸メチル 1.3 g をフラスコ内に導入し、30 °C で 24 時間重合を行った。

次いで、反応溶液にメタノール 30 ml を加えて反応を停止させ、触媒残渣を除いた後、クロロホルムに溶解させた反応物を、過剰のメタノールに加え、沈殿した重合物を回収して、ポリメタクリル酸メチル 0.86 g を得た。

得られたポリメタクリル酸メチルにつき、実施例 1 と同様の GPC 評価を行った。GPC の溶媒には、テトラヒドロフランを用いた。得られた重合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は 35,000、数平均分子量は 28,500 で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は 1.23

であった。

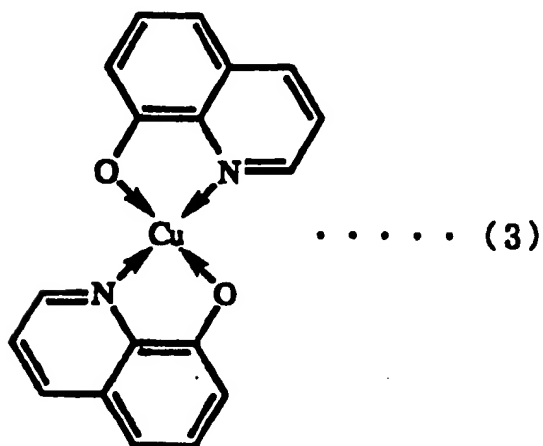
(実施例 10)

(1) 銅化合物の合成

8-キノリノール 2 分子銅 (II) 錯体の合成

市販の酢酸銅 2.63 g を酢酸/酢酸ナトリウム緩衝溶液 (酢酸 0.1 M、酢酸ナトリウム 0.1 M 水溶液を等量混合したもの) 300 ml に溶解させた。

この溶液に市販の 8-キノリノール 4 g を加え、1 時間常温にて攪拌した後、黄緑色の沈殿を生成させた。得られた黄緑色の沈殿を濾過し、蒸留水にて洗浄した後真空乾燥し、(3) 式で表される緑橙色の化合物 [8-キノリノール 2 分子銅 (II)] 4.4 g を得た。



(2) ポリアクリル酸 n-ブチルの合成

100 ml のシュレンクフラスコをアルゴン置換した後トルエン 20 ml を加え、上記 (1) で調製した 8-キノリノール 2 分子銅 (II) 25 mg 及びメチルアルミノキサン (アルドリッチ社製) 10% トルエン溶液 2 ml を加えた後、アクリル酸 n-ブチル 2.3 g をフラスコ内に導入し、0℃で 24 時間重合を行った。次いで、反応溶液にメタノール 30 ml を加えて反応を停止させ、触媒残渣を除いた後、クロロホルムに溶解させた反応物を、過剰のメタノールに加え、沈殿した重合物を回収して、ポリアクリル酸 n-ブチル 2 g を得た。

得られたポリアクリル酸n-ブチルにつき、実施例1と同様のGPC評価を行った。GPCの溶媒には、テトラヒドロフランを用いた。得られた重合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は80,100、数平均分子量は57,000で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は1.41であった。

(実施例11)

100mlのシュレンクフラスコをアルゴン置換した後トルエン7mlを加え、実施例10の(1)で調製した8-キノリノール2分子銅(II)12mg及びメチルアルミノキサン(アルドリッチ社製)10%トルエン溶液2mlを加えた後、メタクリル酸メチル1.3gをフラスコ内に導入し、30℃で24時間重合を行った。次いで、反応溶液にメタノール30mlを加えて反応を停止させ、触媒残渣を除いた後、クロロホルムに溶解させた反応物を、過剰のメタノールに加え、沈殿した重合物を回収して、ポリメタクリル酸メチル0.75gを得た。

得られたポリメタクリル酸メチルにつき、実施例1と同様のGPC評価を行った。GPCの溶媒には、テトラヒドロフランを用いた。得られた重合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は19,800、数平均分子量は15,200で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は1.30であった。

(実施例12)

50mlのシュレンクフラスコをアルゴン置換した後トルエン34mlを加え、実施例10の(1)で調製した8-キノリノール2分子銅(II)10.8mg及びメチルアルミノキサン(アルドリッチ社製)10%トルエン溶液0.5mlを加えた後、アクリル酸n-ブチル3.9gをフラスコ内に導入し、0℃で48時間重合を行った。次いで、反応溶液にメタノール30mlを加えて反応を停止させ、触媒残渣を除いた後、クロロホルムに溶解させた反応物を、過剰のメタノールに加え、沈殿した重合物を回収して、ポリアクリル酸n-ブチル2.8gを得た。

得られたポリアクリル酸 *n*-ブチルにつき、実施例 1 と同様の GPC 評価を行った。GPC の溶媒には、テトラヒドロフランを用いた。得られた重合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は 170,500、数平均分子量は 101,500 で、分子量分布を示す、重量平均分子量と数平均分子量の比、 M_w/M_n は 1.68 であった。

産業上の利用可能性

本発明の銅化合物を用いた重合体の製造方法は、上述の構成であり、重合触媒として、安定性に優れると共に取り扱いが容易であり、かつ安価な銅系触媒を使用するので、分子量分布の狭い重合体を容易かつ安価に提供する。

請求の範囲

1. 極性値 e の絶対値が 1.5 以下であるビニル系単量体を重合するに際して、触媒及び／又は重合開始剤として、一般式 CuX_n 、 $LCuX_n$ 又は $L(L')CuX_n$ で表される銅化合物（式中、 L 及び L' は配位子を示し、 X は、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオキシ基、アリロキシ基、アミノ基、第 2 級アミノ基、第 3 級アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基又はアリル基を示す。 n は 0～2 の整数である）を用いることを特徴とする銅化合物を用いた重合体の製造方法。

2. 開環反応によって重合する化合物を重合するに際して、触媒及び／又は重合開始剤として、一般式 CuX_n 、 $LCuX_n$ 又は $L(L')CuX_n$ （式中、 L 及び L' は配位子を示し、 X は、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオキシ基、アリロキシ基、アミノ基、第 2 級アミノ基、第 3 級アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基又はアリル基を示す。 n は 0～2 の整数である）で表される銅化合物を用いることを特徴とする銅化合物を用いた重合体の製造方法。

3. 銅化合物とともに、アルミノキサン、一般式 AlR_mZ_{3-m} （式中、 R は炭素数 1～20 の炭化水素基、 Z は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリロキシ基又はシロキシ基を示す。 m は 0～3 の整数である）で表される有機アルミニウム化合物、硼素原子を有するルイス酸及び硼素原子を有するイオン性化合物からなる群より選択される 1 種以上の有機金属化合物を用いることを特徴とする請求の範囲 1 又は 2 記載の銅化合物を用いた重合体の製造方法。

4. ビニル系単量体が α -置換オレフィンであることを特徴とする請求の範囲 1 又は 3 記載の銅化合物を用いた重合体の製造方法。

5. ビニル系単量体が（メタ）アクリル酸エステルであることを特徴とする請求の範囲 1 又は 3 記載の銅化合物を用いた重合体の製造方法。

6. 開環反応によって重合する化合物がラクトンであることを特徴とする請求の範囲 2 又は 3 記載の銅化合物を用いた重合体の製造方法。

7. 一般式 CuX_n 、 $LCuX_n$ 又は $L(L')CuX_n$ で表される銅化合物の配位子のうち、少なくとも一つが、構造中に有する N 原子の不対電子により配位する配位子であることを特徴とする請求の範囲 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の銅化合物を用いた重合体の製造方法。

8. 一般式 CuX_n 、 $LCuX_n$ 又は $L(L')CuX_n$ で表される銅化合物の配位子のうち、少なくとも一つが、アミジナト基であることを特徴とする請求の範囲 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の銅化合物を用いた重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F4/10, 4/70, C08G63/08, 63/83, 65/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F4/00-4/70, C08G63/00-63/83, 65/00-65/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 04-323204, A (Kansai Paint Co., Ltd.), November 12, 1992 (12. 11. 92), Claims ; Par. Nos. [0005] to [0013], [0009] to [0013] & EP, 510602, A1 & US, 5328970, A & DE, 69211757, E	1-7 8
X A	JP, 59-059703, A (Mitsubishi Electric Corp.), April 5, 1984 (05. 04. 84), Claims ; page 2, upper right column, line 3 to page 4 Page 2, upper left column, line 10 to upper right column line 2 (Family: none)	1, 4, 5, 7 3, 8
X A	JP, 45-040544, B (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), December 19, 1970 (19. 12. 70), Claims ; column 2, line 19 to column 3, line 14 ; column 4, line 18 to column 6, line 30 Column 1 ; lines 19 to 27 (Family: none)	1, 3, 4 5, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
May 14, 1998 (14. 05. 98)Date of mailing of the international search report
May 26, 1998 (26. 05. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00633

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 36-000288, B (Research Institute for Chemical Fibers, Japan), January 21, 1961 (21. 01. 61), Claims ; page 1, lower column to page 3, right column, line 6	1, 3, 4, 5
A	Page 1 ; lower column (Family: none)	7, 8
X	JP, 47-000631, B (Montecatini Edison S.p.A.), January 8, 1972 (08. 01. 72), Claims ; column 3, line 13 to column 4, line 42 ; column 8, line 45 to column 9, line 10	2
A	Column 3, line 13 to column 4, line 42 & NL, 6700795, A & US, 3522219, A & BE, 692908, A & IT, 755388, B & GB, 1171822, A & FR, 1508041, A & DE, 1745075, A	3, 6-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/00633

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F4/10, 4/70, C08G63/08, 63/83, 65/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F4/00-4/70, C08G63/00-63/83, 65/00-65/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 04-323204, A (関西ペイント株式会社), 12. 11月. 1992 (12. 11. 92), 特許請求の範囲、第 [0005] - [0013] 段落 第 [0009] - [0013] 段落 & EP, 510602, A1 & US, 5328970, A & DE, 69211757, E	1-7 8
X A	J P, 59-059703, A (三菱電機株式会社), 5. 4月. 1984 (05. 04. 84), 特許請求の範囲、第2頁右上欄第3行-第4頁 第2頁左上欄第10行-右上欄第2行 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 7 3, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 05. 98

国際調査報告の発送日

26.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 45-040544, B (三井石油化学工業株式会社), 19. 12月. 1970 (19. 12. 70), 特許請求の範囲、第2欄第19行-第3欄第14行、第4欄第18行-第6欄第30行 第1欄第19-27行 (ファミリーなし)	1, 3, 4 5, 7, 8
X A	J P, 36-000288, B (財団法人日本化学繊維研究所), 21. 1月. 1961 (21. 01. 61), 特許請求の範囲、第1頁下欄-第3頁右欄第6行 第1頁下欄 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 5 7, 8
X A	J P, 47-000631, B (モンテカチニ・エディソン・ソチエタ・ペル・アジオリ), 8. 1月. 1972 (08. 01. 72), 特許請求の範囲、第3欄第13行-第4欄第42行、第8欄第45行-第9欄第10行 第3欄第13行-第4欄第42行 &NL, 6700795, A&US, 3522219, A&BE, 692908, A&IT, 755388, B&GB, 1171822, A&FR, 1508041, A&DE, 1745075, A	2 3, 6-8